



#5

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 6/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/14249 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. März 1999 (25.03.99)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05928</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1998 (17.09.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 41 187.8 18. September 1997 (18.09.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RUPANER, Robert [DE/DE]; Portugieserring 59, D-67158 Ellerstadt (DE). BAUER, Gerhard [DE/DE]; Friedrich-Vogler-Strasse 4, D-69469 Weinheim (DE). LAWRENZ, Sven [DE/DE]; L 11.8, D-68161 Mannheim (DE). HEIBEL, Claudia [DE/DE]; Weinheimer Strasse 24, D-69469 Weinheim (DE). DOBBELAAR, Johannes [NL/DE]; Gartenweg 11, D-67157 Wachenheim (DE).</p> <p>(74) Anwälte: KINZEBACH, W. usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Ludwigsplatz 4, D-67059 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist: Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
(54) Title: METHOD FOR REDUCING THE CONTENT OF RESIDUAL MONOMERS IN AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERMINDERUNG DES RESTMONOMERENGESHALTS IN WÄSSRIGEN POLYMERDIS- PERSIONEN		
(57) Abstract		
The invention relates to a method for effectively reducing the quantity of residual monomers in an aqueous polymer dispersion by secondary treatment of the dispersion optionally under pressure with an initiator system comprised of a) one hydroperoxide, hydrogen peroxide or one peracid and b) one α -hydroxycarboxylic acid such as tartaric acid or one salt therefrom.		
(57) Zusammenfassung		
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur effektiven Verminderung der Restmonomerenmenge in einer wässrigen Polymerdispersion durch Nachbehandlung der Dispersion, ggf. unter Druck, mit einem Initiatorsystem aus a) einem Hydroperoxid, Wasserstoffperoxid oder einer Persäure und b) einer α -Hydroxycarbonsäure wie Weinsäure, oder einem Salz davon.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Verminderung des Restmonomergehalts in wässrigen Polymerdispersionen

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verminderung des Restmonomergehalts von wässrigen Polymerdispersionen durch chemische Nachbehandlung mit einem speziellen Redoxinitiatorsystem.

Wässrige Polymerdispersionen enthalten nach ihrer Herstellung
10 durch radikalische Polymerisation oder Copolymerisation neben einem Polymer-Feststoffanteil von 30 bis 75 Gew. % aufgrund der unvollständigen Polymerisation der eingesetzten Monomeren in der radikalischen Hauptpolymerisation, die meist bis zu einem Monomerenumsatz von 95 und bevorzugt von 98-99 Gew.% geführt wird, noch
15 einen unerwünschten Anteil an ungebundenen freien Monomeren ("Restmonomere"). Aus meist toxikologischen Gründen fordert der Markt wässrige Polymersysteme mit einem niedrigen Gehalt an niedermolekularen Bestandteilen bei gleichbleibenden Verarbeitung- und Anwendungseigenschaften.

- 20 Eine physikalische Desodorierung einer monomerhaltigen Polymerdispersion zur Verminderung des Restmonomergehalts stellt oft hohe Anforderungen an die Prozeßtechnik und die Stabilität der Polymerdispersionen, weshalb eine allgemeine Anwendbarkeit nicht
25 gegeben ist.

Es sind Methoden bekannt, durch Zusatz von Nucleophilen, die mit den Monomeren Additionsprodukte bilden, den Gehalt an Restmonomeren in wässrigen Polymersystemen zu vermindern. So ist z.B. aus
30 der US-A 4 278 582 der Zusatz von Amino- oder Thiolverbindungen zu Styrol-Butadien-Acrylnitril-Copolymerisationsdispersionen und aus der GB 1 272 584 der Zusatz von Hydrazin bekannt, um den Monomergehalt zu reduzieren. Nachteilig ist bei diesen Methoden, daß die Addukte bildenden Agentien meist im Überschuß zugesetzt werden müssen, daß die Agentien oft Elektrolyte sind oder als flüchtige Bestandteile in den Polymerdispersionen verbleiben. Auch
35 kann in manchen Fällen (vgl.z.B. DE-A 2919 096) ein Teil der mit den Monomeren gebildeten Addukte wieder in die Ausgangsstoffe zerfallen, was den Gehalt an Restmonomeren wieder ansteigen läßt.

- 40 Es ist auch bekannt, bei Polymerisationstemperatur nach Zusatz von Initiatoren eine Nachbehandlung zur Verminderung des Gehalts an Restmonomeren durchzuführen, wozu besonders Redoxinitiatoren Verwendung finden. Hierbei kommt der Art des verwendeten Reduktionsmittels im Redox-Initiatorsystem besondere Bedeutung zu. Aus
45 der EP-A 379 892 sowie der DE-A 3834734 ist die Verwendung von Rongalit C (Na-Salz der Hydroxymethansulfonsäure) als Reduktions-

komponente im Redox-Initiatorsystem für eine solche Nachbehandlung bekannt. Nachteilig ist, daß sich während der Nachpolymerisationsreaktion leicht Formaldehyd bildet. Bei der Verwendung von Acetonbisulfit als Reduktionsmittel dafür, wie es in der US-A 4360632 und DE-A 4419518 beschrieben ist, kann während der Reaktion wieder Aceton freigesetzt werden. Die DE-A 4435422 empfiehlt für die Nachpolymerisation von Polymerdispersionen Redoxinitiatoren mit Formamidinsulfinsäure als Reduktionskomponente. Nachteilig ist jedoch deren beschränkte Wasserlöslichkeit sowie die Unbeständigkeit von dessen wässrigen Lösungen im Kontakt mit Luft, was deren technische Handhabung erschwert. Die Verwendung von reduzierenden Zuckern wie Glukose, von Ascorbinsäure oder Isoascorbinsäure als Komponente in den Redoxinitiatoren kann zu Verfärbungen führen.

15

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Verminderung des Restmonomerengehalts in wässrigen Polymersystemen zu erreichen, ohne daß es zur Bildung von weiteren flüchtigen Bestandteilen oder Geruchsträgern kommt. Außerdem soll die Verminderung des Restmonomerengehalts ohne Bildung von Mikrokoagulat erfolgen und sich leicht technisch nutzen lassen, z.B. auch in konzentrierten Systemen.

Es wurde nun gefunden, daß sich der Gehalt an Restmonomeren in wässrigen Polymerdispersionen wirksam vermindern läßt, wenn man die Nachbehandlung der Restmonomere enthaltenden wässrigen Polymerdispersionen unter Erhitzen und Zugabe eines Redoxinitiatorsystems durchführt, das im wesentlichen besteht aus

30 a) 0,01 bis 5, bevorzugt 0,05 bis 2 Gew.%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge,

al) einer Verbindung R^1-OO-R^2 ,

35

worin R^1 und R^2 Wasserstoff, eine C_1-C_8 Alkyl- oder C_6-C_{12} -Arylgruppe bedeuten und gleich oder verschieden sein können, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest von R^1 und R^2 Wasserstoff ist, und/oder

40

a2) einer in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid freisetzenden Verbindung, und

b) 0,01 bis 30, bevorzugt 0,05 bis 5 Gew.%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge, einer organischen α -Hydroxycarbonsäure, wobei die Hydroxygruppe bevorzugt Teil einer Hydroxymethin-Gruppe

45

(CH(OH)) ist und die Säure keine polymerisierbare olefinisch ungesättigte C-C-Doppelbindung enthält, oder einem Salz davon,

- 5 c) 0 bis 1000, bevorzugt ≤ 100 ppm, insbesondere 10 bis 100 ppm, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendete Gesamtmonomerenmenge, eines mehrwertigen Metallions, das seine Wertigkeitsstufe ändern kann.

- 10 Als α -Hydroxycarbonsäuren (Reduktionsmittelkomponente) sind insbesondere aliphatische Hydroxycarbonsäuren mit bevorzugt 2 bis 8 C-Atomen geeignet, wie Glykolsäure (Hydroxyessigsäure), Glyoxylsäurehydrat (Dihydroxyessigsäure), Milchsäure (2-Hydroxypropionsäure), Glycerinsäure (2,3-Dihydroxypropionsäure), Äpfelsäure
15 (2-Hydroxybernsteinsäure) oder Tartronsäure (2-Hydroxymalonsäure). Bevorzugt ist die Verwendung von Weinsäure.

- Beide Antipoden und das Racemat sind gleichermaßen wirksam. Das erfindungsgemäße chemische Desodoriersystem zeichnet sich dadurch
20 aus, daß bei seiner Zugabe bei geeigneten Reaktionsbedingungen eine Verminderung der olefinisch ungesättigten Verbindungen (Restmonomeren) bewirkt wird, ohne daß weitere flüchtige Verbindungen als Nebenprodukt entstehen oder infolge eines Elektrolyt-Zusatzes Koagulat gebildet wird.

- 25 Das Oxydationsmittel des Redox-Initiatorsystems (Komponente a)) soll in der Lage sein, Radikale zu bilden. In einer weiteren Ausführungsform kann die Kombination von Oxydationsmittel und Reduktionsmittel auch ganz oder teilweise durch eine Persäure ersetzt
30 werden. Als Oxydationsmittel im Redoxsystem findet bevorzugt Wasserstoffperoxid Verwendung, ferner Kaliumperoxid, Natriumperoxid, Natriumperborat sowie weitere in Wasser Wasserstoffperoxid bildende Vorstufen. Als geeignete Oxydationsmittel seien auch tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Ammonium-, Kalium- oder Natriumpersulfat, Peroxydischwefelsäure und deren Salze, Ammonium-,
35 Kalium- oder Natriumperphosphat oder -diperphosphat, Kaliumpermanganat und andere Salze von Persäuren genannt. Als besonders wirksam hat sich als Initiatorsystem die Kombination von Weinsäure und Wasserstoffperoxid mit Eisen(II)-sulfat als Katalysator
40 erwiesen.

Die Menge an zugesetztem Redoxinitiatorsystem liegt vorzugsweise im Bereich von 0,01 bis 10, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf eingesetzte Monomere.

Im allgemeinen ist das zur erfindungsgemäßen Nachbehandlung verwendete Redox-Initiatorsystem von dem für die Hauptpolymerisation der Monomeren verwendeten Initiatorsystem verschieden.

- 5 Die Komponenten des erfindungsgemäß verwendeten Initiatorsystems werden zweckmäßigerweise zur Nachbehandlung der, ggf. unter Druck, auf ca. 20 bis 150 und insbesondere auf 60 bis 120 °C erhitzten Polymerdispersion unter Rühren während eines Zeitraums von 1/2 bis 5 Stunden allmählich gleichzeitig oder nacheinander
- 10 zudosiert, wobei im letzten Fall bevorzugt zuerst das Oxydationsmittel zugesetzt wird. Die Zugabe der Initiator Komponenten kann z.B. von oben, unten oder durch die Seite des Reaktors erfolgen. Als Rührer sind dabei Anker- und Blattrührer bevorzugt. Bevorzugt haben dabei die dispergierten Polymeren eine Teilchengröße von 50
- 15 bis 400 nm und eine monomodale oder breite Verteilung.

- Wie angegeben, können die bei der Nachbehandlung der Polymerdispersionen zugesetzten Initiatorsysteme auch mehrwertige Metallionen enthalten, die ihre Wertigkeitsstufe ändern können. Diese
- 20 wirken katalytisch und unterstützen Elektronenübertragungsreaktionen. Sehr geeignet dafür sind Eisen-, Kupfer-, Mangan-, Vanadin-, Nickel-, Cer-, Chrom-, Platin- und Palladiumionen, von denen Eisen- und Manganionen bevorzugt sind. Ein Zusatz von Basen ist oft zweckmäßig, um den pH-Wert der Polymerdispersion auf einen geeigneten Wert einzustellen. Geeignete Basen sind Natron-
- 25 lauge, Ammoniakwasser und Triethanolamin. Bevorzugt liegt der pH-Wert der Polymerdispersion bei der erfindungsgemäßen Nachbehandlung kleiner als 8, bevorzugt zwischen 5 und 7. Der pH-Wert kann im Prinzip auch im basischen Bereich liegen, was aber mit Nach-
- 30 teilen verbunden ist. So ist Wasserstoffperoxid im basischen Bereich instabil, die Säure liegt in Salzform und somit ausschließlich in der Wasserphase vor, und die katalysierenden Metallionen werden in schwerlösliche Hydroxide oder Hydroxo-Komplexe überführt. Die Einstellung höherer pH-Werte ist somit nur unter speziellen Voraussetzungen, z.B. unter komplexierenden Bedingungen,
- 35 sinnvoll.

- Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Dispersionen von Copolymerisaten von Acrylaten und Methacrylaten (Ester der Acrylsäure
- 40 oder Methacrylsäure mit C₁-C₁₂-Alkanolen, insbesondere C₁-C₈-Alkanolen, wobei Methyl-, Ethyl-, n-Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat und -methacrylat besonders bevorzugt sind), von Styrol wie Styrol-Butadien- oder Styrol-(Meth)Acrylester-Copolymerisaten und
- 45 Vinylacetat-Copolymerisaten wie Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten. Neben den Hauptmonomeren können die für die Polymerisation verwendeten Monomeren Gemische auch in kleineren Mengen, bevorzugt

in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge, polare Monomere wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Maleinsäure oder deren Anhydrid oder Hydroxyalkyl(meth)acrylate enthalten.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäß nachbehandelten wässrigen Polymerisatdispersionen ist dem Fachmann bekannt (vgl. z.B. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 8, 659 ff. (1957); D.C. Blackley in High Polymer Latices, Vol.1, 35 ff (1966); F.Hölscher, Dispersionen synthetischer Hochpolymere, Springer-Verlag Berlin (1969)). Sie erfolgt durch Emulsionpolymerisation der olefinisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines bevorzugt wasserlöslichen Polymerisationsinitiators, insbesondere eines Redox-Initiators, sowie in Gegenwart von Emulgatoren und ggf. Schutzkolloiden und üblichen weiteren Zusatzstoffen.
- 10 In der Regel erfolgt hierbei der Zusatz der Monomeren durch kontinuierlichen Zulauf. Als Initiator ist die Verwendung von Peroxodischwefelsäure und/oder deren Salzen in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, bevorzugt. Die Polymerisationstemperatur beträgt im allgemeinen 20 bis 150 und
- 20 bevorzugt 60 bis 120 °C. Die Polymerisation findet ggf. unter Druck statt. Als Emulgatoren werden insbesondere anionische Emulgatoren allein oder im Gemisch mit nichtionischen Dispergiermitteln in einer Menge von insbesondere 0,5 bis 6 Gew.% der Gesamtmonomerenmenge verwandt.
- 25 Die erfindungsgemäße Nachbehandlung der wässrigen Polymerdispersion zur Verminderung des Restmonomergehalts erfolgt insbesondere, nachdem die Gesamtmonomerenmenge in der Hauptpolymerisation zu mindestens 95 und bevorzugt zu mindestens 98 bis 99 Gew.% umgesetzt wurde. Die Verhältnisse bei der Hauptpolymerisation und
- 30 bei der Nachbehandlung sind im allgemeinen verschieden. Während bei der Hauptpolymerisation bei hoher Konzentration an Monomeren und wachsenden und somit immer hydrophober werdenden Oligomerradikalen der Radikaleintritt in die Dispersionspartikel leicht erfolgt, wird dieser bei der Nachbehandlung aufgrund der geringen Monomerkonzentration und mangels wachsender und so immer hydrophober werdender Oligomerradikale sehr schwierig. Ein Radikalzerfall bei der Nachbehandlung in der Wasserphase der Dispersion ist wenig wirkungsvoll für die gewünschte Minderung von hydrophoben
- 35 Restmonomeren, da die Radikale bei Fehlen von wasserlöslichen Restmonomeren überwiegend zu unreaktiven Produkten kombinieren oder durch Nebenreaktionen verbraucht werden. Wegen des grundsätzlichen Unterschiedes zwischen Hauptpolymerisation und Nachbehandlung sei nur kurz auf den die Hauptpolymerisation betreffenden
- 40 den relevanten Stand der Technik eingegangen.
- 45

- So nennt die PCT-Anmeldung WO 95/30697 Persäuren als geeignet, in radikalischen (Haupt-)Polymerisationen als Polymerisationsregler zu fungieren. In der DE-A 3037967 wird Ameisensäure als Kettenübertragungsmittel bei der Lösungspolymerisation von wasserlöslichen Monomeren beschrieben, also deren Einsatz bei der (Haupt-) Lösungspolymerisation zur Absenkung des Molekulargewichts empfohlen. Eine solche Aufgabe stellt sich bei der erfindungsgemäßen Nachbehandlung überhaupt nicht. Aus der DE-A 3718520 ist ferner bekannt, zur Herstellung von Leimungsmitteln für die Emulsionspolymerisation von Monomeren als Initiatoren eine Kombination von Wasserstoffperoxid mit Milchsäure zu verwenden. Danach werden die Restmonomeren und vorhandene Lösungsmittel durch Destillation entfernt. In der EP-A 249786 wird die Verwendung einer Initiatorlösung von Wasserstoffperoxid und Isoascorbinsäure zur Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril beschrieben. Die erhaltenen Emulsionscopolymerisate werden danach fünf Stunden lang mit Natronlauge bei 185 °C im Autoklaven zu wasserlöslichen Copolymerisaten hydrolysiert. In der JP-A 08127605 wird in der Hauptpolymerisation mit Wasserstoffperoxid und Weinsäure initiiert, in der Nachbehandlung werden aber Restmonomere mit 2,2'-Azo-bis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid abgereichert. In der DE-A 3718520 wird in der Hauptpolymerisation mit Wasserstoffperoxid und Milchsäure initiiert, in der Nachbehandlung werden die Restmonomeren aber mit einer Kombination von tert.-Butylperoxid und dem Na-Salz der Hydroxymethansulfonsäure abgereichert. Der genannte Stand der Technik legt eine Verwendung der erfindungsgemäßen Initiatorsysteme für eine Nachbehandlung einer Polymerdispersion zur Verminderung von Restmonomeren in keiner Weise nahe.
- Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Restmonomerwerte (in ppm) wurden gaschromatographisch ermittelt.

Die Ermittlung des Feststoffgehalts (FG) wurde nach Eintrocknen gravimetrisch bestimmt. Der LD-Wert ist die Lichtdurchlässigkeit einer 0,01 gew.-%igen Probe der entsprechenden Polymerdispersion der Schichtdicke von 25 mm im Vergleich zu reinem Wasser. Soweit nicht anders angegeben, beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht.

Beispiel 1

Durch radikalische Hauptpolymerisation wurde mit Natriumperoxodisulfat als Initiator eine wässrige Polymerdispersion aus einer Mischung der folgenden Zusammensetzung hergestellt: 250 g n-Butylacrylat, 230 g Styrol, 10 g Acrylsäure, 4 g Styrol-Saatlatex (34%ig in Wasser, Teilchengröße ca. 30 bis 35 nm, 0,5 g Natriumlaurylsulfat (15 %ig in Wasser), 2 g Dowfax 2A1, 2 g Natriumper-

oxodisulfat, 480 g Wasser. In der Hauptpolymerisation wurde die Monomerenemulsion 3 1/2 Stunden als Zulauf in den Reaktor gegeben und anschließend eine Stunde bei der Polymerisationstemperatur von 80 °C auspolymerisiert. Es wurde eine Copolymerisatdispersion 5 mit einem Feststoffgehalt von 51 % erhalten, die einen pH-Wert von 3,4 aufwies. Sie hatte einen Restmonomergehalt von 5726 ppm n-Butylacrylat und 449 ppm Styrol.

Erfindungsgemäße Nachbehandlung: Bei der Nachbehandlung wurde die 10 Polymerdispersion mit Eisen(II)-sulfat-Lösung (0,01%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendete Gesamtmonomerenmenge) versetzt und mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 7 eingestellt. Dann wurden die beiden Redox-Komponenten [a) eine 20-%ige wässrige Wasserstoffperoxidlösung als Oxydationsmittel 15 und b) eine 30 %ige wässrige Weinsäurelösung als Reduktionsmittel] bei 85 °C getrennt mit einer Zulaufgeschwindigkeit von 10 ml pro Stunde in die Polymerdispersion eindosiert. Nach drei Stunden Zulauf beider Redoxkomponenten wurde eine Verminderung des Restmonomergehalts auf 63 ppm n-Butylacrylat (99% Verminderung, bezogen auf den Eingangswert) und 5 ppm Styrol (99 % Verminderung, 20 bezogen auf den Eingangswert) erzielt.

Beispiel 2

25 Durch radikalische Hauptpolymerisation mit 0,3 g Natriumpersulfat und 0,4 g Ascorbinsäure und 0,01 g Eisen(II)-sulfat wurde eine wässrige Polymerdispersion aus einer Mischung der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

30 440 g n-Butylacrylat, 50 g Acrylnitril, 13 g Acrylsäure, 2,5 g Natronlauge (25 %ig in Wasser), 10 g Emulgator Em1, und 13 g Emulgator Em2 und 980 g Wasser. Emulgator Em1 war eine 20 %ige Lösung eines mit 25 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Octylphenols. Emulgator Em2 war ein neutralisiertes sulfatiertes, mit 25 Mol 35 Ethylenoxid ethoxyliertes Nonylphenol.

Die durch 3,5 stündigen Monomerenemulsionszulauf und einstündiger Nachreaktion bei der Polymerisationstemperatur von 85 °C hergestellte Polymerdispersion hatte einen Feststoffgehalt von 54 % 40 und einen Restmonomergehalt von 9609 ppm n-Butylacrylat und 360 ppm Acrylnitril. Der pH-Wert liegt bei 7.

Erfindungsgemäße Nachbehandlung: Bei der Nachpolymerisation (chemischen Desodorierung) wurden die beiden Redox-Komponenten a) 45 eine 10-%ige wässrige Wasserstoffperoxidlösung sowie b) eine 22-%ige wässrige Weinsäurelösung getrennt mit einer Zulaufgeschwindigkeit je Zulauf von 10 ml/Stunde bei einem pH-Wert von 7

und einer Temperatur von 85 °C in die $1,8 \times 10^{-4}$ mol/L Eisen(II)sulfat-haltige Polymerdispersion eindosiert. Nach 3 Stunden Zulauf von beiden Komponenten wurde eine Verringerung des Restmonomerengehalts auf 47 ppm n-Butylacrylat (99,5 % Verminderung, bezogen auf den Eingangswert) und 5 ppm Acrylnitril (98,6 % Verminderung, bezogen auf den Eingangswert) ermittelt.

Beispiel 3

10 Durch radikalische Hauptpolymerisation mit Natriumperoxodisulfat als Initiator wurde eine Butadien, Styrol, Acrylsäure, sowie Emulgator und Wasser enthaltende Mischung in eine wässrige Polymerdispersion überführt, die einen Restmonomerengehalt von 1533 ppm Styrol aufwies.

15

Erfindungsgemäße Nachbehandlung: Bei der Nachbehandlung wurden die beiden Redox-Komponenten [a) eine 10-%ige wässrige Wasserstoffperoxidlösung und b) eine 22-%ige wässrige Weinsäurelösung] mit einer Zulaufgeschwindigkeit von je 10 mL/Stunde bei einem pH-Wert von 7 und bei 85 °C in die $1,8 \times 10^{-4}$ mol/L Eisen(II)sulfat-haltige Polymerdispersion eindosiert. Nach 3 Stunden Zulauf der beiden Komponenten wurde eine Verminderung des Restmonomeren Styrol auf 5 ppm (99,7 % Verminderung, bezogen auf den Eingangswert) erzielt. Die Restmenge an Acrylsäure lag unterhalb der Nachweis-

25 grenze (<10 ppm).

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Verminderung der Restmonomerenmenge in wässrigen Polymerdispersionen durch Nachbehandlung mit einem Initiatorsystem, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nachbehandlung in der wässrigen Polymerdispersion unter Zugabe eines Initiatorsystems durchführt, das im wesentlichen umfaßt
- 5 a) 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge,
- 10 al) eine Verbindung R^1OOR^2 ,
- 15 worin R^1 und R^2 Wasserstoff, eine $C_1 - C_8$ Alkyl- oder eine $C_6 - C_{12}$ -Arylgruppe bedeuten und gleich oder verschieden sein können, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest von R^1 und R^2 Wasserstoff ist, und/oder
- 20 a2) eine in wässrigem Medium Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindung, und
- 25 b) 0,01 bis 30 Gew.%, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge, einer organischen α -Hydroxycarbonsäure, die keine polymerisierbare olefinisch ungesättigte C-C-Doppelbindung enthält, oder einem Salz davon, und
- 30 c) 0 bis 1000 ppm, bezogen auf die zur Herstellung der Polymerdispersion verwendeten Gesamtmonomerenmenge, eines mehrwertigen Metallions, das seine Wertigkeitsstufe ändern kann.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
- 35 Verbindung b) teilweise oder ganz durch ein Salz davon ersetzt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
- 40 Komponente a) Wasserstoffperoxid ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppe der α -Hydroxycarbonsäure Teil einer Hydroxymethin-Gruppe ($CH(OH)$) ist.
- 45 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die α -Hydroxycarbonsäure Weinsäure oder ein Salz davon ist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man als mehrwertige Metallionen Fe^{2+} - oder Mn^{2+} -Ionen verwendet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 98/05928

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F6/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 363 795 A (BASF AG) 18 April 1990 cited in the application see abstract; claims see page 3, line 32 - line 39 see page 4, line 40 - line 54 ----	1-6
A	EP 0 590 468 A (ROEHM GMBH) 6 April 1994 see abstract; claims; tables ----	1
A	DE 195 29 599 A (BASF AG) 13 February 1997 see abstract; claims -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 January 1999

Date of mailing of the international search report

26/01/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05928

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0363795 A	18-04-1990	DE 3834734 A FI 894302 A JP 2180904 A US 5087676 A	19-04-1990 13-04-1990 13-07-1990 11-02-1992
EP 0590468 A	06-04-1994	DE 4232194 A AT 149177 T DE 59305528 D ES 2099337 T	31-03-1994 15-03-1997 03-04-1997 16-05-1997
DE 19529599 A	13-02-1997	AU 6787996 A CA 2224287 A WO 9707143 A	12-03-1997 27-02-1997 27-02-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F6/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 363 795 A (BASF AG) 18. April 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 3, Zeile 32 - Zeile 39 siehe Seite 4, Zeile 40 - Zeile 54 ---	1-6
A	EP 0 590 468 A (ROEHM GMBH) 6. April 1994 siehe Zusammenfassung; Ansprüche; Tabellen ---	1
A	DE 195 29 599 A (BASF AG) 13. Februar 1997 siehe Zusammenfassung; Ansprüche -----	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mettler, R-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05928

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0363795 A	18-04-1990	DE 3834734 A	19-04-1990
		FI 894302 A	13-04-1990
		JP 2180904 A	13-07-1990
		US 5087676 A	11-02-1992
EP 0590468 A	06-04-1994	DE 4232194 A	31-03-1994
		AT 149177 T	15-03-1997
		DE 59305528 D	03-04-1997
		ES 2099337 T	16-05-1997
DE 19529599 A	13-02-1997	AU 6787996 A	12-03-1997
		CA 2224287 A	27-02-1997
		WO 9707143 A	27-02-1997